

(18)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-27443

(43)公開日 平成6年(1994)2月4日

(51)Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1333		9225-2K		
1/137	1 0 1	9315-2K		

審査請求 有 再考項の数 2(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平4-107908	(71)出願人	000290652 日本化成株式会社 福島県いわき市小名浜字高山34番地
(22)出願日	平成4年(1992)4月27日	(72)発明者	坂本 昭二 福島県いわき市小名浜字高山34番地 日本 化成株式会社研究所内
		(72)発明者	山浦 真生子 福島県いわき市小名浜字高山34番地 日本 化成株式会社研究所内
		(74)代理人	弁理士 川口 義雄 (外3名)

(54)【発明の名称】 液晶デバイス

(57)【要約】

【構成】 少なくとも一方が透明な2枚の電極間に液晶層を有する液晶デバイスであり、液晶層が平均粒径0.01～1 μm の高分子微粒子と液晶材料を主成分とする組成物からなることを特徴とする。

【効果】 高分子微粒子と液晶との比重差を小さくし、かつ沈降速度を小とし、微粒子の沈降と凝集を防止し得るのでデバイスの外観均一性と電圧印加前後のコントラストを大にし得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方が透明な2枚の電極間に液晶層を有する液晶デバイスにおいて、液晶層が平均粒径0.01~1  $\mu\text{m}$  の高分子（ただしシアノアルキル基を有する高分子を除く）微粒子と液晶材料を主成分とする組成物よりなることを特徴とする液晶デバイス。

【請求項2】 高分子微粒子が接着剤で固定された請求項1記載の液晶デバイス。  
【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は少なくとも一方が透明な2枚の電極間に液晶層を有する液晶デバイスにおいて、液晶層が高分子の微粒子と液晶材料を主成分とする組成物からなる液晶デバイスに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 液晶デバイスは情報表示装置、調光装置、光シャッターとして広く使われている。液晶を透明電極基板間に挟持した表示素子として、一般に使用されているのは、ツイステッドネマティック（TN）方式の液晶デバイスである。しかし、この方式の液晶デバイスは配向膜や偏光膜を必要とするため、光透過性が悪く暗くなり、製造工程も複雑で歩止まりが悪い等の欠点がある。

【0003】 これらの問題点を改善するため、特開254-21859に、液晶中に透明固体の微粒子を分散させた液晶層を有するデバイスが開示されている。また、特開平2-205821と特開平2-280122には無機物質からなる微粒子を液晶中に分散した液晶層を有する液晶デバイスが検討されている。これらの液晶デバイスは、構造的にはTN方式に比較し簡単なものになっている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 これらの液晶デバイスを性能の面から評価した場合、次のような問題点がある。液晶と微粒子を混合し、液晶層を形成する工程で、微粒子の液晶層内で微粒子は、凝集したり、沈降したりして、層内で均一な分散状態を形成しない。使用される微粒子が有機ポリマーの場合、粒径が大きいと凝集や沈降が起り易く、デバイスの液晶層にむらができる。このため、電圧印加前においても可成りの光透過率を示し、コントラストが小となる。一方、微粒子が無機物質の場合は液晶との比重差が大きすぎるため、沈降や凝集が起り、デバイスの外観が不均一となるばかりでなく屈折率の差が大きすぎるため、粒子による光の散乱が強すぎて、電圧を印加しても透明な状態とならない。以上のような理由により、これらの液晶デバイスでは有機ポリマーでも無機物質を使用した場合でも均一な外観が得られず、機能的にも問題があった。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の液晶デバイスは少なくとも一方が透明な2枚の電極間に液晶層を有する液

晶デバイスにおいて、液晶層が平均粒径0.01~1  $\mu\text{m}$  の高分子（ただしシアノアルキル基を有する高分子を除く）微粒子と液晶材料を主成分とする組成物よりなることを特徴とするものである。

【0006】 このように高分子の微粒子として特に平均粒径が0.01~1  $\mu\text{m}$  という極めて微細な粒子を使用することにより、液晶との比重差を小さくし、かつ沈降速度を落とし、微粒子の沈降と凝集を防止し、デバイスの外観を均一としそのコントラストを向上させることに成功した。

【0007】 本発明において使用される高分子微粒子は、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フッ素樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、ナイロン樹脂、スチレン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリエチレン樹脂など（ただし、シアノアルキル基を有する高分子を除く）の乳化重合、パール重合、塊重合、溶液重合など種々の重合法により製造された樹脂の微粒子または粉碎して得られた微粉が使用できる。従って粒子の形状は球形である必要はなく、不定形でもよい。

【0008】 これらの高分子微粒子は液晶材料に不溶であることが好ましく、架橋されていてもよい。

【0009】 本発明で使用される液晶は、ネマティック液晶、スメクチック液晶、コレステリック液晶が好ましい。かかる液晶としては、4-置換安息香酸4'-置換フェニルエステル、4-置換シクロヘキサンカルボン酸4'-置換フェニルエステル、4-置換シクロヘキサンカルボン酸4'-置換ビフェニルエステル、4-（4-置換シクロヘキサンカルボニルオキシ）安息香酸4'-置換フェニルエステル、4-（4-置換シクロヘキシル）安息香酸4'-置換フェニルエステル、4-（4-置換シクロヘキシル）安息香酸4'-置換シクロヘキシルエステル、4-置換4'-置換ビフェニル、4-置換フェニル4'-置換シクロヘキサン、4-置換4'-置換ターフェニル、4-置換ビフェニル4'-置換シクロヘキサン、2-（4-置換フェニル）-5-置換ピリミジンなどをあげることができる。

【0010】 上記のような液晶を高分子微粒子と混合、高分子微粒子を液晶中に分散させこれにガラスビーズ等のできたスペーサーを必要に応じ少量混合し、場合によっては、これらに溶剤を加えるなどして、電極表面に塗布し、その上に対電極を張り合わせるかまたは溶剤を乾燥後同様に電極を張り合わせて、コンデンサー状の液晶デバイスが製造される。

【0011】 液晶と高分子微粒子の混合割合は好ましくは液晶100重量部に対し高分子微粒子10~90重量部を用いられる。

【0012】 本発明で使用される電極は、少なくとも一方が透明であり、ガラスやプラスチックフィルムの表面がインジウムと錫の酸化物でコートされた物が好ましく

使用される。

【0013】また、本発明では、上記材料を用いた液晶デバイスに対して、さらに以下のような改良を加えた液晶デバイスの発明も含む。すなわち、液晶と高分子微粒子、およびスペーサーからなる組成物に対して、熱または光により硬化可能な接着剤を添加し、本接着剤が硬化する際に、該高分子微粒子同士を接着結合させ液晶層の高分子微粒子の分散安定性をさらに向上させたデバイスを提供するものである。

【0014】本発明で使用される接着剤は、該液晶に可溶なものが好ましい。例としては以下のようなものがあげられる。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂など、光硬化性樹脂としては、アクリル酸エステル類と光開始剤からなるラジカル重合性組成物やエポキシ樹脂やビニルエーテルと光カチオン開始剤からなるカチオン硬化系の樹脂が好ましく用いられるが本発明ではこれに限定されるものではない。接着剤は一般に高分子微粒子 100重量部に対し10~50重量部使用される。

【0015】以下、実施例により、本発明を説明する。

【0016】

【実施例】

実施例1

高分子微粒子として日本ペイント社製、平均粒子径0.05  $\mu\text{m}$  の架橋アクリル樹脂ビーズP-5002を 0.3gとBDH社液晶E-8を 0.5gとスペーサーとして粒径10  $\mu\text{m}$  のガラスビーズ0.01gを混合した。これをITO蒸着した透明導電性ガラスに滴下し、この上に同じ透明導電性ガラスをのせて液晶デバイスを試作した。

【0017】これに100V-50Hz の電圧を印加して光透過率の変化を調べた。光透過率測定には吸光光度計を使用し650nm の波長で測定した。

【0018】電圧印加前の光透過率は4%で、印加後の光透過率は70%であった。

【0019】実施例2

高分子微粒子として日本ペイント社製、平均粒子径0.03  $\mu\text{m}$  の架橋スチレン樹脂ビーズP-5001を 0.3g使用する以外は実施例1と同様にして液晶デバイスを試作した。

【0020】実施例1と同様に電圧を印加し光透過率の変化を調べた。電圧印加前の光透過率は5%で、印加後の光透過率は64%であった。

【0021】実施例3

高分子微粒子として日本ペイント社製、粒子径 0.9  $\mu\text{m}$  の架橋アクリル樹脂ビーズP-1101を 0.5g使用する以外は実施例1と同様にして液晶デバイスを試作した。

【0022】実施例1と同様に電圧を印加し光透過率の<sup>3</sup>変化を調べた所、電圧印加前の光透過率は9%で、印加後の光透過率は73%であった。

る共重合体粉末 0.5g と BDH 社液晶 E-8 を 0.5g と  
スペーサとして粒径 10 $\mu$ m のガラスビーズ 0.01g を混合  
した。これを ITO 蒸着した透明導電性ガラスに滴下  
し、この上に同じ透明導電性ガラスをのせて液晶デバイ  
スを、試作した。

【0032】上記ビーズは以下のようにして製造した。

【0033】攪はん機、還流冷却器、温度計を取り付け  
た 4 ロフラスコに完全けん化ポリビニルアルコール（重  
合度 1700, 酢酸基 1 mol %, 酢酸ソーダ 2 重量%）10 重  
量% 水溶液 75g、および蒸留水 87g を加え、液温を 70℃  
とし、滴下ロートよりモノマーを滴下し始め、3 時間で  
滴下を終了した。モノマー滴下開始と同時に 4.5 重量%  
の過酸化水素水 10ml、酒石酸 0.5g を含む水溶液を 10ml  
を 3 時間で滴下した。滴下終了後も 1 時間同じ温度に保  
った後、冷却し、乳濁液を水で洗浄し、ろ過後乾燥し  
た。沈降分離により粒子径 1 $\mu$ m 以上 10 $\mu$ m 以下（平均  
5 $\mu$ m）のビーズを採取した。これを液晶デバイスの試作  
に使用した。

【0034】実施例 1 と同様に電圧を印加して光透過率  
の変化を調べた。

【0035】電圧印加前の光透過率は 30% で、印加後の  
光透過率は 80% であった。

【0036】しかし、1 日放置後、ビーズは凝集し、白  
濁度にむらができた。

【0037】比較例 2

高分子微粒子として平均粒子径 9 $\mu$ m のメトキシエチル  
アクリレート 20 重量部とトリメチロールプロパントリア  
クリレート 5 重量部よりなる共重合体粉末 0.5g を使用  
する以外は比較例 1 と同様にして液晶デバイスを試作し  
た。

【0038】尚、共重合体粉末は比較例 1 と同様に製造  
し、沈降分離により粒子径 1 $\mu$ m 以上 20 $\mu$ m 以下（平均  
9 $\mu$ m）のビーズを採取することにより得られた。

【0039】この液晶デバイスに電圧を印加して光透過  
率の変化を調べた。

【0040】電圧印加前の光透過率は 50% で、印加後の  
光透過率は 83% であった。

【0041】しかし、製造直後、ビーズは凝集し、白濁  
度にむらができた。

【0042】比較例 3

微粒子として日本タルク社製、平均粒子径 3.2 $\mu$ m のタ  
ルク K-1 を 0.3 g を使用する以外は比較例 1 と同様に  
して液晶デバイスを試作した。

【0043】この液晶デバイスに実施例 1 と同様に電圧  
を印加して光透過率の変化を調べた。

【0044】電圧印加前の光透過率は 2% で、印加後の  
光透過率は 5% であった。

【0045】比較例 4

微粒子として富士チタン社製、平均粒子径 1.8 $\mu$ m のチ  
タン酸バリウム BT-100M を 0.5g 使用する以外は比  
較例 1 と同様にして液晶デバイスを試作した。

【0046】この液晶デバイスに実施例 1 と同様に電圧  
を印加して光透過率の変化を調べた。

【0047】電圧印加前の光透過率は 1% で、印加後の  
光透過率は 1% で変化が認められなかった実施例 1 ~  
6、比較例 1 ~ 4 の光透過率の変化及びコントラスト  
（電圧印加後の透過率 / 電圧印加前の透過率の値）、外  
観を第 1 表に一括して示す。

【0048】

【表 1】

第 1 表

	印加前の透過率 %	印加後の透過率 %	コントラスト	外 観
実施例 1	4	70	17.5	均 一
実施例 2	5	64	12.8	均 一
実施例 3	9	73	8.1	均 一
実施例 4	6	70	11.7	均 一
実施例 5	10	80	8.0	均 一
実施例 6	6	72	12.0	均 一
比較例 1	30	80	2.6	不均一
比較例 2	50	83	1.6	不均一
比較例 3	2	5	2.5	均 一
比較例 4	1	1	1	不均一

【0049】

【発明の効果】本発明の液晶デバイスでは液晶層に粒径が0.01～1  $\mu\text{m}$  の高分子微粒子を用いることにより、液晶との比重差を小さくし、かつ沈降速度を小とし、微粒子の沈降と凝集を防止し、デバイスの液晶層を均一なも

のとすることができる。

【0050】このため、電圧印加前後のコントラストが大となり、外観の均一性の向上と相俟って外観、機能共に優れた液晶デバイスを得ることができる。